

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開

特開2001-332261

(P2001-332261A)

(43) 公開日 平成13年11月30日 (2001.11.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-150317(P2000-150317)

(22) 出願日 平成12年5月22日 (2000.5.22)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 高木 繁治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路

Fターム (参考) 5H029 AJ05 AK03 AL06 AL07 CJ13

DJ17 HJ13

5H050 AA07 BA17 CA07 CA08 CA09

CB07 CB08 FA19 GA13 HA13

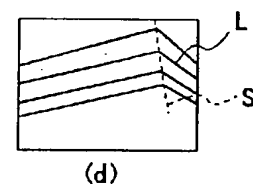
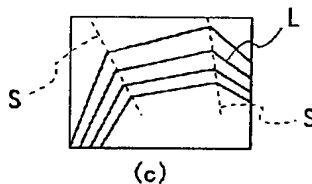
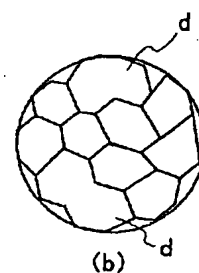
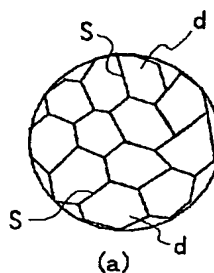
HA20

(54) 【発明の名称】 正極活物質の製造方法およびこの正極活物質を用いた非水電解液電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム含有複合酸化物からなり、充放電を繰り返しても電池容量の低下が少ない電池を構成することのできる正極活物質の製造方法、およびこの正極活物質を用いた非水電解液電池を提供する。

【解決手段】 本発明の正極活物質の製造方法は、岩塩構造を有するリチウム含有複合酸化物（ニッケル酸リチウム等）を、水、極性有機溶媒および無機酸から選択される一種以上からなる処理液中に、①12時間以上浸漬する、②浸漬により結晶子の平均サイズを浸漬前の1.03倍以上とする、③浸漬により格子定数をa軸2.863~2.875Åかつc軸14.17~14.25Åとする、の少なくとも一つを満たす処理を行うことを特徴とする。本発明の非水電解液電池は、この方法により製造された正極活物質からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる材料からなる負極と、非水系溶媒からなる電解液と、を備える。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 岩塩構造を有するリチウム含有複合酸化物を、水、極性有機溶媒および無機酸から選択される一種以上からなる処理液中に12時間以上浸漬する処理を行うことを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項2】 岩塩構造を有するリチウム含有複合酸化物を、水、極性有機溶媒および無機酸から選択される一種以上からなる処理液中に浸漬することにより、該複合酸化物を構成する結晶子の平均サイズを浸漬前の1.03倍以上とする処理を行うことを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項3】 岩塩構造を有するリチウム含有複合酸化物を、水、極性有機溶媒および無機酸から選択される一種以上からなる処理液中に浸漬することにより、該複合酸化物の格子定数を、a軸が2.863~2.875 Åかつc軸が14.17~14.25 Åとする処理を行うことを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項4】 請求項1から3のいずれか一項記載の方法により得られた活物質からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる材料からなる負極と、非水系溶媒からなる電解液と、を備えることを特徴とする非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質の製造方法およびこの正極活物質を用いた非水電解液電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム含有複合酸化物を電池の正極活物質に用いるにあたって、特開平10-270025号公報には、この複合酸化物を水または酸で処理することにより実放電容量等を高める技術が開示されている。この公報には、水または酸で処理する時間の好ましい長さや、確実に効果を得るための処理程度に関する説明はないが、実施例では水または無機酸を含む水中に0.5~2時間浸漬している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記公報の実施例に記載された程度の条件では処理効果の持続性に欠け、充放電サイクルによる耐久試験において電池容量の低下を十分に抑制することができない。また、所望の効果をj得るために十分な程度まで複合酸化物の処理が進行したかどうかを、実際に電池を組み立てて試験を行うことなく判断することは困難であった。

【0004】本発明の目的は、リチウム含有複合酸化物からなり、充放電を繰り返しても電池容量の低下が少ない電池を構成することのできる正極活物質の製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、上記方法により製造された正極活物質を用い、充放電を繰り返しても電池容量の低下が少ない非水電解液電池を提供するこ

とにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明における第1発明の正極活物質の製造方法は、岩塩構造を有するリチウム含有複合酸化物を、水、極性有機溶媒および無機酸から選択される一種以上からなる処理液中に12時間以上浸漬する処理を行うことを特徴とする。

【0006】第2発明の正極活物質の製造方法は、岩塩構造を有するリチウム含有複合酸化物を、水、極性有機溶媒および無機酸から選択される一種以上からなる処理液中に浸漬することにより、該複合酸化物を構成する結晶子の平均サイズを浸漬前の1.03倍以上とする処理を行うことを特徴とする。

【0007】第3発明の正極活物質の製造方法は、岩塩構造を有するリチウム含有複合酸化物を、水、極性有機溶媒および無機酸から選択される一種以上からなる処理液中に浸漬することにより、該複合酸化物の格子定数を、a軸が2.863~2.875 Åかつc軸が14.17~14.25 Åとする処理を行うことを特徴とする。

【0008】そして、第4発明の非水電解液電池は、第1発明~第3発明の方法により得られた活物質からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる材料からなる負極と、非水系溶媒からなる電解液と、を備えることを特徴とする。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】(1)リチウム含有複合酸化物について本発明に用いる「リチウム複合酸化物」としては、岩塩構造を有しかつ正極活物質として機能し得るものであれば特に限定されず、例えば化学式 $LiMO_2$ により表される化合物を用いることができる。上記複合酸化物の有する「岩塩構造」は、例えば図1に示す結晶構造で表される。化学式 $LiMO_2$ におけるMとしては、Co、Ni、Mn、Al、Fe、CrおよびZnから選択される一種または二種以上の金属が好ましく、その他、コバルト酸リチウムにおけるコバルト原子と置換可能な任意の金属であってもよい。このうち、Mが主としてCo、NiおよびMnから選択される一種または二種以上の金属である化合物が特に好ましく、Mの60%以上(より好ましくは70%以上)がNiであるニッケル酸リチウムが最も好ましい。このニッケル酸リチウムの製造方法は特に限定されないが、ニッケル源としてNi( $NO_3$ )<sub>2</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>、NiCO<sub>3</sub>、NiOおよびNiOOHなどを、リチウム源としてLiOH、LiNO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>およびLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>などを使用し、両者を混合したのち酸素気流中、約600℃~900℃の熱処理を行うという製造方法が一般的である。

## 【0010】(2)処理液について

上記複合酸化物を浸漬する「処理液」は、水、極性有機溶媒および無機酸から選択される一種以上からなる。上記「極性有機溶媒」としては、水に比較的近い極性を有

し、かつリチウム複合酸化物の活性に悪影響を及ぼさないものが好ましい。例えば、炭素原子数6以下（より好ましくは3以下）のアルコール、ケトン、有機酸等が好ましく使用され、具体例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、蟻酸、酢酸等を挙げることができる。また、上記「無機酸」としては、塩酸、硝酸、硫酸等を用いることができ、このうちサイクル特性の点からは塩酸または硝酸を用いることが好ましい。

【0011】本発明に用いる処理液としては、水、極性有機溶媒、または水と極性有機溶媒との混合溶媒を用いることが好ましい。混合溶媒における水と極性有機溶媒との混合比は特に限定されないが、例えば水／極性溶媒が重量比で95／5～5／95（より好ましくは85／15～15／85、さらに好ましくは70／30～30／70）とすることができる。無機酸を用いる場合には、処理液中における濃度が0.001N～0.1N（より好ましくは0.005N～0.05N）となる量で用いることが好ましい。

【0012】(3) 処理条件について

本発明の正極活物質の製造方法においては、この処理液に上記リチウム含有複合酸化物を浸漬する処理を行う。第1発明では、その処理の程度を浸漬時間として「12時間以上（好ましくは16時間以上、より好ましくは20時間以上）」とする。浸漬時間が12時間未満では処理効果の持続性が不足し、この正極活物質を用いて構成された非水電解液電池において充放電サイクルによる耐久試験で電池容量が劣化しやすいため実用的ではない。浸漬時間の上限は特に限定されないが、24時間以上の処理では処理効果がほぼ飽和するため、製造効率の点からは100時間以下とすることが好ましい。上記複合酸化物は、活物質として適した粒径（例えば平均粒子径0.01～500 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1～100 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは1～30 $\mu\text{m}$ ）の粉末として処理液に浸漬することが好ましい。このとき、処理液の温度は通常0～60℃であり、10～50℃とすることが好ましく、20～40℃とすることがさらに好ましい。

【0013】また、第2発明では、リチウム含有複合酸化物を構成する結晶子の平均サイズを「浸漬前の1.03倍以上（好ましくは1.06倍以上、より好ましくは1.09倍以上）」とする程度に浸漬処理を行う。平均サイズの変化が1.03倍未満では処理の耐久性が不十分である。平均サイズの変化の上限は特に限定されないが、通常は10倍以下である。ここで「結晶子」とは、図2(a)および(c)に示すように、リチウム含有複合酸化物を構成する各単結晶領域dをいう。通常、隣接する結晶子の界面Sでは格子Lの配列が不整合となっているが、浸漬処理にともなって格子Lの再配列が起こり、このとき一部の界面Sでは隣接する結晶子の格子Lが揃って一つの結晶子となる〔図2(b)および

(d)〕。この現象は結晶子の平均サイズの上昇として

観察される。なお、結晶子の平均サイズはX線回折結果から求めることができる。例えば、ニッケル酸リチウムの場合には、X線回折図における(111)のピークから、コーシー(Cauchy)関数を用いて積分値を計算し、算出すればよい。なお、通常の液相法により合成されたニッケル酸リチウムでは、結晶子の平均サイズは55nm程度である。

【0014】また第3発明では、リチウム含有複合酸化物の格子定数を、「a軸が2.863～2.875Å（より好ましくは2.865～2.875Å）かつc軸が14.17～14.25Å（より好ましくは14.18～14.25Å）」とする程度に浸漬処理を行う。ここで、リチウム含有複合酸化物におけるa軸およびc軸とは、図1に示す結晶方位を指す。この格子定数の増大は、複合酸化物中のLiの一部が処理液中に溶出することにより生じるものと推察される。なお、格子定数は通常のX線回折結果等から求めることができる。通常の液相法により合成されたニッケル酸リチウムの格子定数は、a軸が2.861Å、c軸が14.17Å程度である。

【0015】(4) 非水電解液電池について

本発明の非水電解液電池における正極は、第1～第3発明の製造方法により得られた正極活物質を備える。例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔、銅箔等の金属箔等からなる集電体上に、この正極活物質とN-メチルピロリドン等の溶媒とを含む正極活物質ペーストを塗布して乾燥することにより正極活物質層を形成してなる。上記集電体の厚さは通常5～100 $\mu\text{m}$ 程度である。集電体の形状は、電池の形状に応じて帯状や方形等とすることができ、またその大きさも容量等に応じて任意のものとすることができる。

【0016】上記正極活物質層は、正極活物質に加えて、通常は結着剤を含有し、さらに導電化材を含有することが好ましい。上記結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)等が、導電化材としてはカーボンブラック、黒鉛、ピッチコークス等の炭素材料が好ましく使用される。正極活物質層中における各成分の割合は、この活物質層全体を100重量%として、正極活物質を70～99重量%（より好ましくは80～98重量%）程度、結着剤を0.5～25重量%（より好ましくは1～15重量%）程度、導電化材を0.5～25重量%（より好ましくは1～15重量%）程度とすることが好ましい。

【0017】また、この電池における負極は、アモルファスカーボン、グラファイト等の炭素材料あるいは金属リチウム等の、「リチウムイオンを吸蔵放出できる材料（負極活物質）」からなる。例えば、正極と同様の材料からなる集電体に、この負極活物質とN-メチルピロリドン等の溶媒とを含む負極活物質ペーストを塗布して乾燥することにより負極活物質層を形成してなる。この負

極活物質層は、この活物質層全体を100重量%として、負極活物質を75～99.5重量%（より好ましくは85～99重量%）PVDF等の結着剤を0.5～25重量%（より好ましくは1～15重量%）程度含有することが好ましい。

【0018】電解液としての「非水系溶媒」としては、従来のリチウムイオン二次電池に用いられる各種非プロトン性溶媒から選択される一種または二種以上を用いることができる。例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメチルエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、酢酸メチル、ジエチルカーボネート（DEC）等が挙げられる。また、電解質としては、従来のリチウムイオン二次電池に用いられる各種リチウム塩、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等を用いることができ、これらのうち $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ が好ましい。電解液中における電解質濃度は通常0.05～10mol/L程度であり、好ましくは0.1～5mol/L程度である。

【0019】（作用および効果）上記浸漬処理により電池容量の耐久性が向上する理由は必ずしも明らかではないが、例えば以下のような機構が考えられる。すなわち、上記リチウム含有複合酸化物を上記処理液に浸漬することにより、この複合酸化物中のLiの一部が処理液中に溶出してプロトンに置換され、格子定数が増大する。このとき、結晶格子の再配列が起こって結晶子のサイズが大きくなる（結晶性が向上する）。これにより、Liが脱離した充電状態時の結晶構造が安定となって、Liが戻れないサイトの生成が抑制され、その結果として正極容量の低下が抑えられるものと推察される。Liの溶出程度は、浸漬前のリチウム含有複合酸化物の組成を表す化学式におけるLiの数を1、浸漬後のLiの数を $(1-A)$ として、 $0.01 < A \leq 0.5$ とすることが好ましく、より好ましくは $0.02 < A \leq 0.2$ である。Aが大きすぎる場合には、充放電にかかわるLiの量が減少することとなるので好ましくない。このAの値はICP発光分析法により求めることができる。

\*

表1

	比較例			実施例			
	1	2	3	1	2	3	4
処理時間 (hr)	0	0.5	2	12	24	48	72
Li溶出割合(Aの値)	0	<0.01	<0.01	0.028	0.055	0.10	0.14
a軸長 (Å)	2.861	2.861	2.861	2.863	2.865	2.868	2.870
c軸長 (Å)	14.17	14.17	14.17	14.17	14.18	14.19	14.20
結晶子の平均サイズ(nm)	55	55	55	57	60	60	60

【0024】（2）非水電解液電池の製造  
上記で得られた実施例1、実施例2および比較例1のニッケル酸リチウムを、それぞれ正極活物質に用いて非水電解液電池を作製した。正極用の集電体としてはアルミ

\*【0020】本発明の製造方法により得られた正極活物質によると、試験開始直後の電池容量を100%として、1000回の充放電サイクル試験後における電池容量が55%以上（より好ましい条件では60%以上）という、耐久性に優れた非水電解液電池を得ることができる。

## 【0021】

【発明の実施の形態】以下、実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明する。

## （1）正極活物質の製造

ビーカーに水を入れ、液相法により得られたニッケル酸リチウム（組成： $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）の粉末（平均粒子径6μm）を、室温で0.5～72時間浸漬した後、120℃で24時間の真空乾燥を行って、実施例1～4および比較例2～3の正極活物質を得た。

【0022】得られた各正極活物質および浸漬処理を行わないニッケル酸リチウム（比較例1）につき、X線回折図の（104）、（015）、（113）、（0012）、（024）、（0111）のピークを用いて格子定数の精密化を行うことによりa軸長およびc軸長を算出し、また（113）のピークからコーシー（Cauchy）関数を用いて積分値を計算し、結晶子の大きさを算出した。実施例1で製造したニッケル酸リチウムにつき、そのX線回折図および各ピークの帰属を図3に示す。なお、X線回折の分析条件は以下のとおりである。

【X線回折の分析条件】

X線；CuKα線

X線管電圧；50kV

X線管電流；300mA

また、浸漬後のニッケル酸リチウムの組成を $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ として、ICP発光分析法により、Li溶出割合を示すAの値を求めた。以上の結果を表1に示す。

## 【0023】

## 【表1】

ニウム箔を用い、正極活物質としてのニッケル酸リチウム、導電化材としてのグラファイト、および結着剤としてのPVDFを含む正極活物質ペーストを上記集電体に塗布して乾燥することにより、以下の重量比からなる正

極活物質層を備えた正極を得た。ペーストの溶媒としてはN-メチルピロリドンを使用した。

〔正極活物質層の組成〕

ニッケル酸リチウム／グラファイト／PVDF＝90／5／5

【0025】また、負極用の集電体としては銅箔を用い、負極活物質としてのグラファイトおよび結着剤としてのPVDFを含む負極活物質ペーストを上記集電体に塗布して乾燥することにより、以下の重量比からなる負極活物質層を備えた負極を得た。ペーストの溶媒として

〔負極活物質層の組成〕

グラファイト／PVDF＝95／5

【0026】上記で作製した正極および負極を用いて、図4に示す構造の円筒型電池を構成した。すなわち、ポリエチレンからなるセパレータ13を間に挟んでシート状の正極11と負極12とを重ね、これをロール状として有底円筒状の外装缶14に収めた。この外装缶14は負極端子としても機能する。また、セパレータ13には電解液（図示せず）が含浸されている。その後、外装缶14の開口端に正極端子15を被せ、シールパッキング16により固定して、電池容量1000mAhの非水電解液電池1を得た。なお、電解液としては、1mol/LのLiPF<sub>6</sub>を含むECとDECとの混合溶媒（EC／DECの重量比＝3：7）を用いた。

【0027】（3）性能評価

得られた非水電解液電池に対して下記条件で充放電サイクル試験を行い、電池容量の耐久性を評価した。その結果を図5に示す。図5において、縦軸は耐久試験開始時を100%としたときの電池容量（容量維持率）、横軸は充放電サイクル数である。なお、耐久試験開始時の電池容量は、実施例1が1060mAh、実施例2が1080mAh、比較例1が1040mAhであった。

〔充放電サイクル試験条件〕

温度；60℃

充放電サイクル；「2C充電（4.1Vまで）→休止10分→2C放電（3.0Vまで）→休止10分」のサイクルを繰り返す。

【0028】また、1000サイクル終了後の電池容量（試験開始時を100%としたときの容量維持率）およびニッケル酸リチウムの結晶子の大きさと、正極活物質製造時における処理液への浸漬時間との関係を図6に示す。

【0029】表1から判るように、0～2時間の浸漬処理では結晶構造に変化はみられないが、12時間以上の浸漬処理により格子定数および結晶子の平均サイズが増大し、24時間以上の処理では明らかな増大がみられる。そして、図5および図6から判るように、12時間の浸漬処理により耐久試験後の電池容量維持率が改善され、24時間以上の処理では明らかな向上がみられ、この結果は結晶子の平均サイズや格子定数の増大が始まる時期とほぼ一致している。

【0030】

【発明の効果】本発明の製造方法によると、リチウム含有複合酸化物に所定の浸漬処理を施すにあたって、浸漬時間、結晶子の平均サイズ、あるいは格子定数を指標としてその処理程度を制御することにより、充放電サイクルにおける耐久性に優れた電池を構成し得る正極活物質を確実に製造することができる。この正極活物質は、リチウムイオン二次電池の正極活物質等として極めて有用である。また、この正極活物質を用いた正極を備える本発明の非水電解液電池は、充放電サイクルに対する耐久性に優れるため、放電特性の安定した二次電池として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】岩塩構造を有するリチウム含有複合酸化物の結晶構造を示す模式図である。

【図2】浸漬処理による結晶構造の変化を示す説明図であって、（a）は浸漬処理前の複合酸化物の断面を示す模式図、（b）は浸漬処理後の複合酸化物の断面を示す模式図、（c）（d）はそれぞれ（a）（b）の拡大図である。

【図3】実施例において製造したニッケル酸リチウムのX線回折図である。

【図4】実施例において作製した非水電解液電池を示す説明図である。

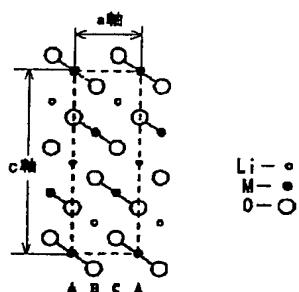
【図5】充放電サイクル数と電池容量の維持率との関係を示す特性図である。

【図6】正極活物質製造時の処理時間と、充放電サイクル試験後の容量維持率および結晶子の大きさとの関係を示す特性図である。

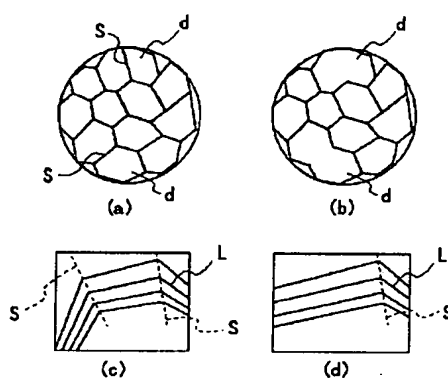
【符号の説明】

1；非水電解液電池、11；正極、12；負極、13；セパレータ、14；外装缶、15；正極端子、16；シールパッキング。

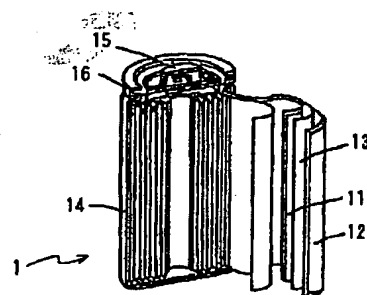
【図1】



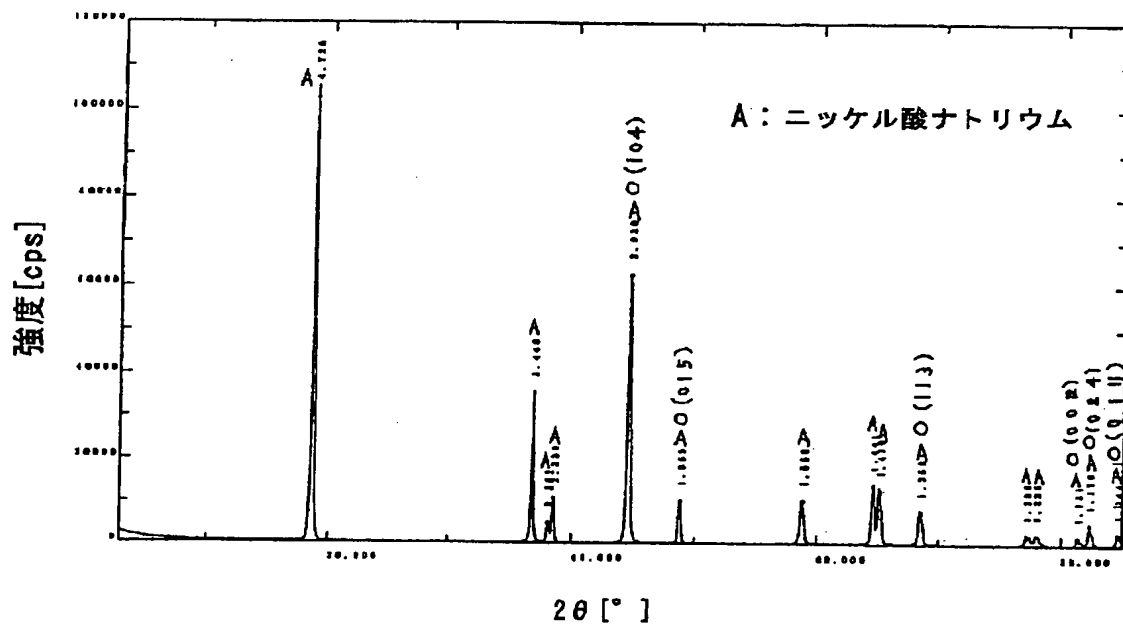
【図2】



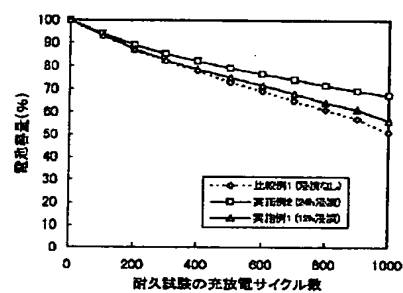
【図4】



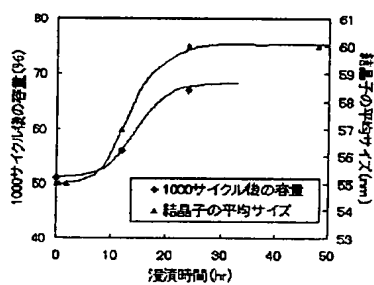
【図3】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成12年6月26日(2000. 6. 26)

\* 【補正対象項目名】図3

6)

【補正方法】変更

【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】図面

【図3】

